(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

特許第3042128号

(P3042128)

(45)発行日 平成12年5月15日(2000.5.15)

(24)登録日 平成12年3月10日(2000.3.10)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ		
H01M	4/58		H 0 1 M	4/58	
	4/02			4/02	С
	4/04			4/04	Z

請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-8928	(73)特許権者	000005821 松下電器産業株式会社
(22)出願日	平成4年1月22日(1992.1.22)	(20) (20)	大阪府門真市大字門真1006番地
(65)公開番号	特開平5-198301	(72)発明者	高田 和典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
(43)公開日	平成5年8月6日(1993.8.6)		器産業株式会社内
審査請求日	平成9年12月8日(1997.12.8)	(72)発明者	近藤 繁雄
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
			器産業株式会社内
		(74)代理人	100097445
			弁理士 岩橋 文雄 (外2名)
		審査官	三宅 正之
			最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 電極材料の合成法

## (57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオン、クロムイオン、バナジウムイオン、チタンイオンを含む化合物より選ばれる一種類あるいは複数の化合物とリチウム酸化物、ニッケル酸化物を混合し、前記混合体を加熱反応させ、その後該反応生成物が六方晶の結晶構造をとる温度より急冷することを特徴とする $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ (Mは $Co,Fe,Mn,Cr,V,Ti_{1}$ より選ばれる一種類あるいは複数の金属)で表される電極材料の合成法。

【請求項2】  $Li_x Ni_{1-y} M_y O_2$  (MはCo,Fe、Mn,Cr,V、Tib)選ばれる一種類あるいは 複数の金属)で表される電極材料が、y<0. 3の条件 を満たすことを特徴とする請求項1記載の電極材料の合成法。

【請求項3】 コバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオン、クロムイオン、バナジウムイオン、チタンイオンを含む化合物が、コバルト酸化物、鉄酸化物、マンガン酸化物、クロム酸化物、バナジウム酸化物、チタン酸化物であることを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の電極材料の合成法。

【請求項4】 鉄酸化物が酸化鉄 (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であることを特徴とする請求項3記載の電極材料の合成 注

【請求項5】 混合体の急冷開始温度が700° C以下であることを特徴とする請求項4記載の電極材料の合成法。

【請求項 6 】 リチウム酸化物が過酸化リチウム (I) ( $Li_2O_2$ ) であり、ニッケル酸化物が酸化ニッケル (II) (NiO) であることを特徴とする請求項 1 乃至

5の何れかに記載の電極材料の合成法。

【請求項7】 混合体の焼成を酸素雰囲気下で行うことを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の電極材料の合成法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池の正極活物質として用いられる電極材料の合成法に関する。

## [0002]

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、電源としてリチウム電池が高エネルギー密度を得ることができるため各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】ここで、上記のようなリチウム電池に用いられる電極材料、特にリチウム二次電池に用いられる電極材料としては、遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物等の層状構造あるいは3次元網目状構造を有する物質に関する研究が数多くなされている。これらの物質を電極材料として用いた場合には、その電気化学反応は結晶格子中の空サイトへの電気化学的なリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション反応というトポケミカルな反応となる。このようなトポケミカルな反応となる。このようなトポケミカルな反応となる。このようなトポケミカルな反応の可逆性は優れたものが多く、そのような物質を電極材料として用いたリチウム二次電池は優れた充放電サイクル特性を示す。

【0004】このような2次元層状構造を有し、その結晶格子中の空サイトにリチウムイオンの電気化学的なインターカレーション・デインターカレーション反応が可能な物質としては、遷移金属酸化物である酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化コバルトなどが挙げられる。酸化ニッケル、酸化コバルトなどでは予めリチウムを含んだ $Li_xNiO_2$ 、 $LiCoO_2$  を合成し、この材料からリチウムを電気化学的に引き抜くことによりスピネル構造に代えたものが、その一例として知られている。

【0005】酸化ニッケルを正極活物質として用いる場合、酸化ニッケルと酸化リチウムを加熱溶融し室温まで冷却することにより $LiNiO_2$  を合成する。合成した材料からリチウムイオンを電気化学的にデインターカレートすることによりNaCl型構造の結晶構造を有する $Li_xNiO_2$  や $Li_xNiO_2$  は立方晶と六方晶の結晶形態をとり、さらにこの立方晶には秩序性のあるもの(ordered NaCl型)と、ないもの(disordered NaCl型)が存在する。電池の正極活物質としては六方晶の層状化合物が円滑にリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション反応を生ずることから好ましく用いることができる。

【0006】またさらに、この結晶構造中のNiを一部 Co、Fe、Mn、Cr、V、Tiなどで置換すること により、リチウムイオンのインターカレーション・デイ ンターカレーション反応をより円滑に、またはより高い 電位範囲で行わせることができる。

## [0007]

【発明が解決しようとする課題】例えばN i を一部F e で置換したものを合成する場合、酸化リチウム、酸化ニッケルと酸化鉄を混合・焼成し、炉内で徐冷する合成法がとられるが、F e の置換量がN i の 3 0%を越える範囲では立方晶の結晶構造が熱的に安定であるため、徐冷時の熱平衡状態は六方晶と立方晶のL i N i  $_{1-y}$  F e  $_{y}$  O  $_{z}$  の混在状態となる。従って、この材料を電極材料として用いた場合には、材料中に混在した立方晶のL i N i  $_{1-y}$  F e  $_{y}$  O  $_{z}$  は活物質として作用しないため、電池容量の小さなものとなるという課題を有していた。

【0008】本発明は、上記に課題を解決し、リチウム 二次電池の正極材料として優れた特性を有する電極材料 の合成法を提供することを目的とする。

### [0009]

【課題を解決するための手段】コバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオン、クロムイオン、バナジウムイオン、チタンイオンを含む化合物より選ばれる一種類あるいは複数の化合物とリチウム酸化物、ニッケル酸化物を混合し、前記混合体を加熱反応させ、その後該反応生成物が六方晶の結晶構造をとる温度より急冷することで、LixNi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(MはCo、Fe、Mn、Cr、V、Tiより選ばれる一種類あるいは複数の金属)で表される電極材料を合成する。

【0010】なお、 $Li_x$   $Ni_{1-y}$   $M_y$   $O_2$  (MはC o、Fe、Mn、Cr、V、Ti より選ばれる一種類あるいは複数の金属) で表される電極材料は、y < 0.3 の条件を満たすものが好ましい。

【0011】また、コバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオン、クロムイオン、バナジウムイオン、チタンイオンを含む化合物としては、コバルト酸化物、鉄酸化物、マンガン酸化物、クロム酸化物、バナジウム酸化物、チタン酸化物を用いるのが好ましい。

【0012】また、鉄酸化物としては酸化鉄(III)(F $e_2O_3$ )を用いるのが好ましく、さらに、混合体の急冷の開始温度は700°C以下とするのが好ましい。

【0013】また、リチウム酸化物としては、過酸化リチウム (I) ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) を用い、ニッケル酸化物としては酸化ニッケル (II) (NiO) を用いるのが好ましい。

【0014】また、混合体の焼成は酸素雰囲気下で行うのが好ましい。

## [0015]

【作用】  $L_{i_x}$   $N_{i_{1-y}}$   $M_y$   $O_2$  (Mは $C_o$ 、 $F_e$ 、 $M_n$ 、 $C_r$ 、V、 $T_i$  より選ばれる一種類あるいは複数の金属)は、yが小さな範囲では高温で立方晶の結晶構造をとり、低温では六方晶の結晶構造をとる。例えば、 $M_{i_{1-y}}$   $F_{e_y}$   $O_2$  は、 $T_i$ 

 $\geq$ 800° Cの温度範囲ではordered NaCl型あるいはdisordered NaCl型のいずれも正方晶の結晶構造をとり、その組成によってはT $\leq$ 700° Cの温度範囲でordered NaCl型の六方晶の結晶構造をとる。これらの結晶構造は、室温まで急冷するといわゆる "高温域での結晶構造が凍結された状態"となり、冷却前の構造を保つ。したがって、方晶の構造をとる温度で試料を保持した後、室温まで急冷することで、室温でも立方晶の混在しない試料を得ることができ、リチウム電池の正極活物質としての優れた特性を示す電極材料を得ることができる。また、Feに変えてCo、Mn、Cr、V、Tiを用いた場合も同様に六方晶の結晶構造を有する電極材料を得ることができ、

【0016】また、 $Li_x$  N  $i_{1-y}$   $M_y$   $O_2$  の組成範囲 としては、y<0. 3の範囲において六方晶の結晶構造 が生じるため、この組成範囲が特により好ましく用いられる。

【0017】また、ニッケルイオンの一部をコバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオン、クロムイオン、バナジウムイオン、チタンイオンに置換する際の出発物質は、生成物として酸化物を得易いことから、コバルト酸化物、鉄酸化物、マンガン酸化物、クロム酸化物、バナジウム酸化物、チタン酸化物が好ましく用いられる。

【0018】また、この場合、鉄酸化物としては酸化鉄 (III) ( $Fe_2O_3$ ) が好ましく用いられ、その際の急 冷開始温度としては、六方晶の結晶構造をとる温度範囲である  $700^\circ$  C以下が好ましく選ばれる。

【0019】また、出発物質として用いられるリチウム酸化物としては、過酸化リチウム(I)(Li

 $_2$   $O_2$  )、ニッケル酸化物としては酸化ニッケル (II) (N i O) が、生成物に酸素欠損が生じにくいことから好ましく用いられる。

【0020】また、混合物の焼成雰囲気としては、同じく酸素欠損の生じにくい酸素雰囲気下が好ましい。

#### [0021]

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に 説明する。

【0022】(実施例1)出発物質として、過酸化リチウム(I)( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )、酸化ニッケル(II)(NiO)、酸化鉄(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を用い、液体窒素による急冷法で冷却し、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ で表される電極材料を合成した。

【0023】すなわち、まず最初に、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、NiO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ をモル比1:1-y:y( $0\leq y\leq 1$ )の比で秤量し、アルミナ乳鉢中で混合した。この混合物0.3gを4ton/cm²の圧力で7mm $\phi$ のタブレット状に加圧成形した。なお、この秤量・混合・加圧成形はアルゴンガスで満たしたグローブボックス内部で行った。

【0024】このようにして得た出発材料の混合物のタブレットをアルミナ製のボートにのせ、内部に酸素ガス通じた炉芯管中にいれ、酸素気流中で850°Cまで50°°C/hの昇温速度で昇温し、その温度で48時間焼成した。なお、図1に焼成炉の概略図を示すが、図中、1は混合物のタブレットであり、2はアルミナボート、3はアルミナの炉芯管、4は環状炉である。その後、300~700°Cの各温度まで50°C/hの冷却速度で徐冷し、その後、アルミナボートを取り出し、液体窒素中で試料を急冷した。また850°Cの焼成温度より同様の方法で急冷を行った。さらにまた、同様の焼成の後室温まで50°C/hの速度で徐冷した。

【0025】これら試料の結晶構造を粉末X線回折法により同定した結果を図2に示す。なお、図2において、縦軸は $850^\circ$  C焼成後の保持温度を示し、 $\times$ 、 $\Delta$ 、 $\bigcirc$  は各々ordered NaCl型(元方晶)、disordered NaCl型(正方晶)、ordered NaCl型(正方晶)に帰属される回折ピークが主として観測された組成ー温度を示す。

【0026】この結果より、y < 0. 3の組成範囲で、急冷前に六方晶の結晶構造をとる700° C以下の温度保持で急冷したものあるいは室温まで徐冷したものは、六方晶の結晶構造のものが大部分を占めることが判る。また、y < 0. 3の組成範囲でも立方晶の構造をとる温度より急冷したものあるいは $y \ge 0$ . 3の組成範囲のものは、立方晶の結晶構造のものが大部分を占めることが判る。

【0027】つぎに、これらの試料の電極特性を、リチウム二次電池を構成しその電池特性を測定することで調べた。以下にその詳細を述べる。

【0028】上記で得た各試料と、電子導電材としてグラファイトを10wt%、結着材としてカルボキシメチルセルロース1wt%を混合し、リチウム電池の正極材料とした。この正極材料500mgを15mmφの径に加圧成形し、正極ペレットを得た。

【0029】電解液は、プロピレンカーボネート中に過塩素酸リチウム( $LiClO_4$ )を2Mの濃度となるよう溶解し調製した。

【0030】これらの正極ペレット、電解液を用い、負極には厚さ0.24mmの金属リチウム箔を用い、セパレータとして厚さ50μmのポリプロピレンミクロ多孔質膜を用い、図3に示すような断面を持つリチウム二次電池を構成した。なお、図3において、5は正極ペレット、6はセパレータ、7は電解液、8は負極、9はステンレス性の電槽である。

【0031】試料の電極特性を調べるために、この電池を1 mAの定電流で充電した。図4 に、液体窒素を用い $700^{\circ}$  Cより急冷した試料 $LiNi_{1-y}$  Fe $_y$  O $_2$  の内、y=0. 1 とy=0. 3 のものについて行った充電曲線を示す。ただし図4 において、横軸は充電によりL

【0032】つぎに、y=0.1のものについて700 °Cより急冷したものと、室温まで徐冷したものについ て同様の測定を行った充電曲線を図5に示す。徐冷した ものは急冷したものに比べ充電容量が約80%となっており、急冷したものの方が優れた特性を示すことが判る。

【0033】その他の試料について、同様の操作を行った結果を表1に示す。表1において、充電操作に伴う円滑なリチウムイオンのデインターカレーション反応が起こったもの、すなわち、 $x \ge 0$ . 5までのデインターカレーション反応が生じたものはO、起こらなかったものはXで示している。

[0034]

【表1】

.C.\	0.0	0. 1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1. 0
300	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	×
400	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	×
500	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	×
600	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	×
700	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	×
850	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0035】表1と図2の結果より、六方晶の結晶構造を有する温度より急冷したものは、リチウムイオンのデインターカレーション反応が生じており、リチウム二次電池の正極材料として利用することが可能であるが、正方晶のものではデインターカレーション反応が生じず、活物質として利用することができないことが判る。

【0036】 (実施例2) 液体窒素による急冷法に変えて、双ローラーによる急冷法により $LiNi_{1-y}Fe_y$   $O_2$  で表される電極材料を合成した。

【0037】 Li $_2$ O $_2$ 、NiO、Fe $_2$ O $_3$  の混合は 実施例 1 と同様に行った。この混合物をタブレット状に 加圧成形し、酸素雰囲気下で $850^\circ$  Cで予備焼成・徐 冷し、LiNi $_{1-y}$  Fe $_y$ O $_2$  の組成物を得た。

【0038】この焼成物を50mesh以下の粒度に粉砕し、図6に示した急冷装置で再加熱・急冷した。なお、図6中、10はフィーダであり、粉砕後の予備焼成物11を双ローラー12に運搬・滴下する。また、13は赤外炉であり、予備焼成物11を所望の温度となるように加熱する。この急冷装置を用い、様々な温度で予備焼成物を再加熱急冷した。

【0039】このようにして得た試料の結晶構造、電極特性を実施例1と同様に行った。その結果、再焼成温度と結晶構造・電極特性の関係は実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【0040】(実施例3)出発物質として、過酸化リチウム(I)( $\text{Li}_2 \text{O}_2$ )、酸化ニッケル(II)(Ni O)、酸化コバルト(IV)( $\text{CoO}_2$ )用い、実施例1と同様の方法で、 $\text{LiNi}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_2$ で表される電

極材料を合成した。

【0041】このようにして得た試料の結晶構造、電極特性を実施例1と同様に行った。その結果、得られた結晶構造に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、その電極特性に関しては、リチウムイオンのデインターカレートする電位がわずかに変化したのみで、電極特性に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【0043】このようにして得た試料の結晶構造、電極特性を実施例1と同様に行った。その結果、得られた結晶構造に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、その電極特性に関しては、リチウムイオンのデインターカレートする電位がわずかに変化したのみで、電極特性に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【 0 0 4 4 】 (実施例 5 ) 出発物質として、酸化リチウム (I) (L  $i_2$  O)、酸化ニッケル (II) (N i O) 、酸化バナジウム (V) ( $V_2$   $O_5$  )用い、実施例 1 と同様の方法で、L i N  $i_{1-y}$   $V_y$   $O_2$  で表される電極材料を合成した。

【0045】このようにして得た試料の結晶構造、電極 特性を実施例1と同様に行った。その結果、得られた結 晶構造に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られ ・た。また、その電極特性に関しては、リチウムイオンの デインターカレートする電位がわずかに変化したのみ で、電極特性に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得 られた。

【0046】(実施例6)出発物質として、過酸化リチウム(I)( $Li_2O_2$ )、酸化ニッケル(II)(NiO)、酸化クロム(III)( $Cr_2O_3$ )用い、実施例1と同様の方法で、 $LiNi_{1-y}Cr_yO_2$ で表される電極材料を合成した。

【0047】このようにして得た試料の結晶構造、電極特性を実施例1と同様に行った。その結果、得られた結晶構造に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、その電極特性に関しては、リチウムイオンのデインターカレートする電位がわずかに変化したのみで、電極特性に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【0048】(実施例7)出発物質として、酸化リチウム (I) (Li $_2$ O)、酸化ニッケル (II) (NiO)、酸化チタン (IV) (TiO $_2$ )用い、実施例2と同様の方法で、LiNi $_{1-y}$ Ti $_y$ O $_2$ で表される電極材料を合成した。

【0049】このようにして得た試料の結晶構造、電極特性を実施例1と同様に行った。その結果、得られた結晶構造に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、その電極特性に関しては、リチウムイオンのデインターカレートする電位がわずかに変化したのみで、電極特性に関しては実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

## [0050]

【発明の効果】以上のように本発明によると、リチウム 二次電池の正極材料として優れた特性を有する電極材料 の合成することができる。

【0051】なお、本発明の実施例においては、急冷法として液体窒素中への投入、双ローラーによる急冷について説明を行ったが、他の蒸留水、有機溶媒中への投

入、冷却ガスの噴霧等の他の方法によっても同様の効果 が得られることはいうまでもなく、本発明は、急冷法と して、液体窒素中への投入、双ローラーによる急冷に限 定されるものではない。

【0052】また、本発明の実施例においては $Li_x$  N  $i_{1-y}$  M $_y$  O $_2$  の組成としてx=1. 0 のものについてのみ説明を行ったが、他の組成についても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は $Li_x$  N  $i_{1-y}$  M $_y$  O $_2$  の組成としてx=1. 0 のものに限定されるものではない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例で用いた焼成炉の概略図

【図2】急冷開始温度と得られた試料の結晶相の関係を 示した図

【図3】本発明の一実施例において得た電極材料を用い たリチウム二次電池の断面図

【図4】本発明の一実施例において得た電極材料を用い たリチウムニ次電池の充電曲線図

【図5】本発明の一実施例において得た電極材料を用い たリチウム二次電池の充電曲線図

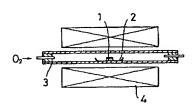
【図6】本発明の一実施例で用いた急冷装置を示す図 【符号の説明】

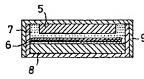
- 1 混合物のタブレット
- 2 アルミナボート
- 3 アルミナの炉芯管
- 4 環状炉
- 5 正極ペレット
- 6 セパレータ
- 7 電解液
- 8 負極
- 9 電槽
- 10 フィーダ
- 11 予備焼成物
- 12 双ローラー
- 13 赤外炉

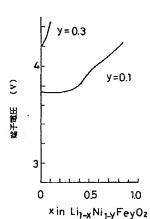
【図1】

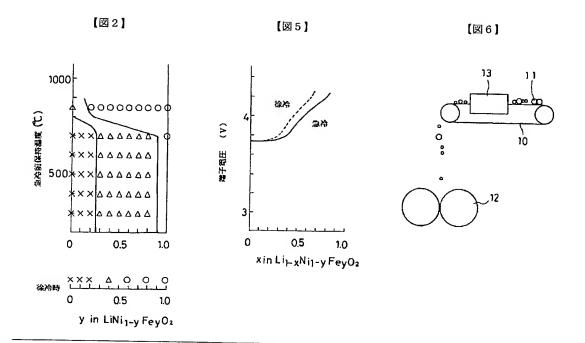
【図3】

[図4]









フロントページの続き

# **JP Patent No. 3042128**

# [Claim 1]

A method of synthesizing an electrode material represented by the formula  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} M_y O_2$  (where M is one or more metals selected from the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V and Ti), comprising the steps of:

mixing lithium oxide and nickel oxide with one or more compounds selected from the group consisting of compounds containing cobalt ions, iron ions, manganese ions, chromium ions, vanadium ions and titanium ions;

reacting thus-obtained mixture by heating; and

quenching thus-reacted product from a temperature at which said reacted product is to have a hexagonal crystalline structure.

# [Claim 2]

A method of synthesizing an electrode material set forth in claim 1, wherein the electrode material represented by the formula  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$  (where M is one or more metals selected from the group consisting of Co, Fe, Mn, Cr, V and Ti) satisfies the condition of y < 0.3.

# [Claim 3]

A method of synthesizing an electrode material set forth in claim 1 or 2, wherein said compounds containing cobalt ions, iron ions, manganese ions, chromium ions, vanadium ions and titanium ions are cobalt oxides, iron oxides, manganese oxides, chromium oxides, vanadium oxides and titanium oxides.

# [Claim 4]

A method of synthesizing an electrode material set forth in claim 3, wherein said iron oxides are iron(III) oxides (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

# [Claim 5]

A method of synthesizing an electrode material set forth in claim 4, wherein the quenching initiation temperature for the mixture is 700°C or lower.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# [Claim 6]

A method of synthesizing an electrode material set forth in any of claims 1 to 5, wherein the lithium oxides are lithium peroxides (I)  $(Li_2O_2)$  and the nickel oxides are nickel(II) oxide (NiO).

# [Claim 7]

A method of synthesizing an electrode material set forth in any of claims 1 to 6, wherein the mixture is baked in an atmosphere of oxygen.

